

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017142

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl.

C01G 3/00  
C01G 1/00  
C07F 3/00  
C30B 29/22  
H01B 13/00  
H01L 39/24  
// H01B 12/06

(21)Application number : 03-221721

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 02.09.1991

(72)Inventor : SATO KOJI  
SUGAWARA SHUNGO

(30)Priority

Priority number : 02235699 Priority date : 07.09.1990 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF THIN FILM OF BARIUM COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a Ba compound thin film having high quality in high reproducibility by introducing a specific Ba compound and a compound containing a film-forming element such as Y, La and Cu into a reaction vessel and subjecting to chemical vapor deposition.

CONSTITUTION: A Ba compound, a compound containing other film-forming element and a reactive gas are introduced into a vapor-phase reaction vessel and subjected to chemical vapor deposition to obtain a thin film containing Ba element. The Ba compound is BaR<sub>2</sub> (R is alkenyl, benzyl, fluorine-substituted benzyl or substituted cyclopentadienyl). The film-forming element other than Ba is a compound containing Y and Cu or La and Cu. A reactive gas (oxygen, ozone, etc.) is introduced into the reaction vessel to effect the chemical vapor deposition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

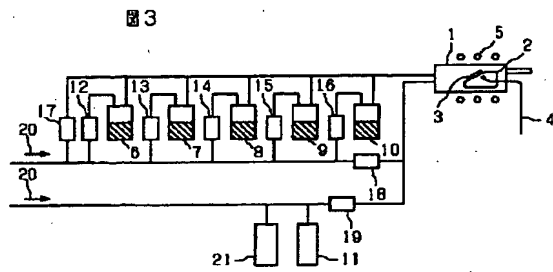
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

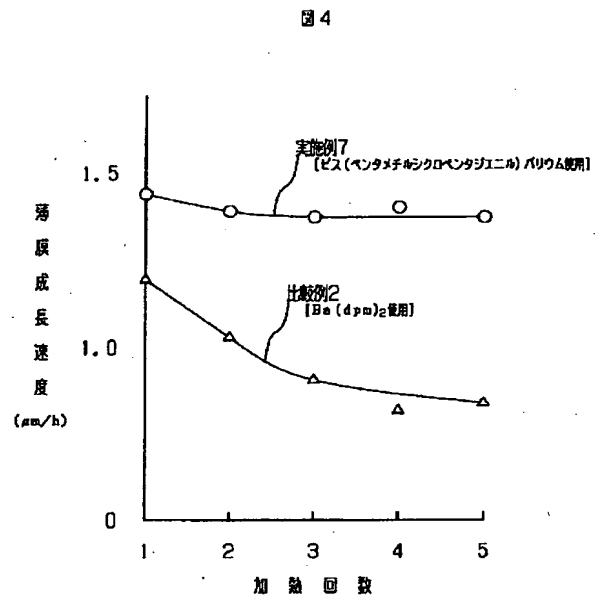
Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【図3】

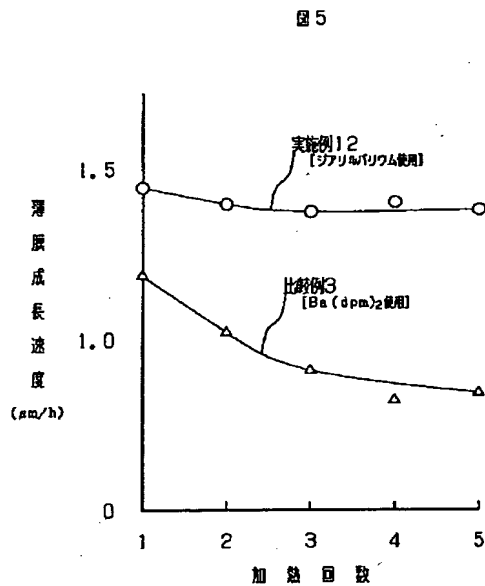


- 1...反応容器
- 2...基材ホルダ
- 3...基材
- 4...排気口
- 5...高周波加熱コイル
- 6, 7, 8, 9, 10...バブラ容器
- 11...フッ化水素ポンプ
- 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19...ガス流量コントローラ
- 20...キャリアガス
- 21...真空ポンプ

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H01L 39/24

// H01B 12/06

識別記号

ZAA

ZAA

弁内整理番号

B 8728-4M

8936-5G

F I

技術表示箇所

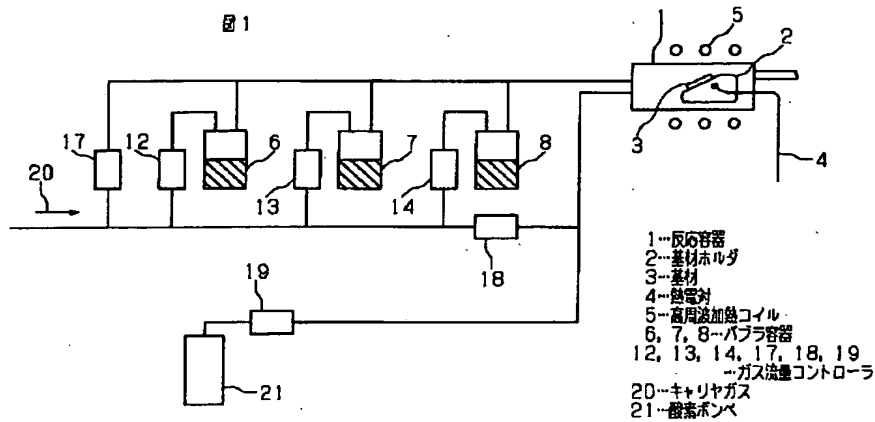
19

20

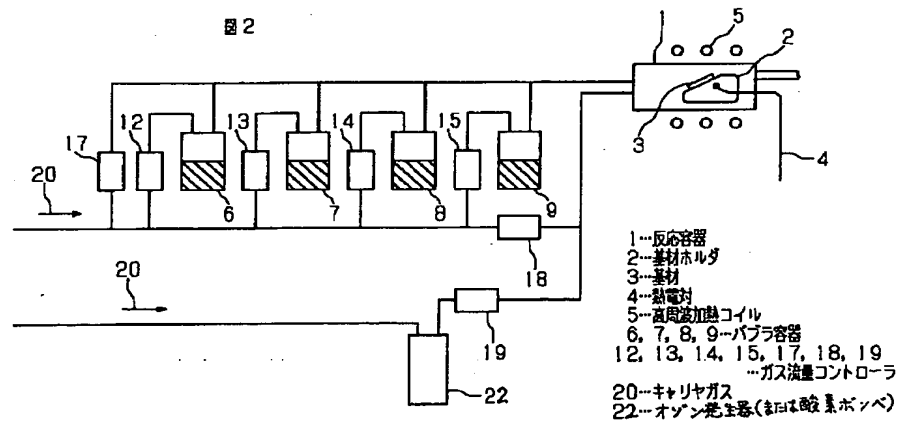
- 2…基材ホルダ
- 3…基材
- 4…熱電対
- 5…高周波加熱コイル
- 6、7、8、9、10…バブラ容器
- 11…フッ化水素ポンペ

- 12、13、14、15、16、17、18、19…ガス流量コントローラ
- 20…キャリアガス
- 21…酸素ポンペ
- 22…オゾン発生器 (または酸素ポンペ)

【図 1】



【図 2】



17

Torr (mmHg) に制御した。得られた薄膜の成長速度は、1時間当たり  $1.4 \mu\text{m}$  であった。また、この薄膜の表面は、良好な鏡面が形成され、オージェ元素分析によりこの薄膜は  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  であることが確認できた。RHEED測定により単結晶薄膜が形成されていることが確認できた。また、X線回折から求めた半値幅は30分であった。さらに、上記の薄膜成長操作を繰り返し実施した。その結果を図5に示す。薄膜成長速度は、ほぼ一定した再現性を示す良好な値であり、第2回目以降に形成される薄膜も第1回目と同等の特性を示した。

【0024】(比較例3) ジアリルバリウムに代えて  $\text{Ba}(\text{dpm})_2$  を用いて、バブラ容器6の温度を  $260^\circ\text{C}$  とする以外は、実施例12と同様にして  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  薄膜の成長を行ったところ、成長速度は1時間当たり  $1.2 \mu\text{m}$  であったが、薄膜の表面は荒れて鏡面ではなく、また結晶性も実施例12に比較して劣っていた。また、この薄膜成長を繰り返し実施し、成長速度を測定した。この結果を図5に示すが、第2回目以降の成長速度は、原料化合物自体の劣化により、急激な低下を伴い、薄膜形成の再現性は得られなかった。

【0025】(実施例13) 実施例12において使用した装置を用いて  $\text{BaTiO}_3$  薄膜の製造を行った。ここでバブラ容器6には  $160^\circ\text{C}$  に加熱されたジベンジルバリウム-4, 4'-ジピリジルアダクト化合物を使用し、バブラ容器7には  $30^\circ\text{C}$  に保温されたチタニウムテトライソプロポキシドを用いた。バブラ容器8、9、10は使用しなかった。また、基材3として  $\text{SrTiO}_3$  (110) を使用し、基材温度は  $700^\circ\text{C}$  とした。薄膜の成長速度は  $1 \mu\text{m/h}$  で、単結晶薄膜が得られたことが、RHEED、X線回折により確認できた。成長を繰り返し行った場合の速度の再現性は、実施例1と同様優れていた。また、酸素の代わりにオゾンまたは酸素とオゾンの混合ガスを用いても同様に高品質の  $\text{BaTiO}_3$  薄膜を得ることができた。

【0026】(実施例14) 実施例12において使用した装置を使用して  $\text{BaF}_2$  薄膜の製造を行った。バブラ容器6には  $165^\circ\text{C}$  に加熱されたビス(2, 6-ジフルオロベンジル)バリウムを使用し、バブラ容器7、8、9、10は使用しなかった。酸素の代わりに、フッ化水素ボンベ11から  $200 \text{ cc/分}$  のフッ化水素を供給した。基材3として、シリコン基材(111)を使用し、基材温度は  $400^\circ\text{C}$  とした。薄膜の成長速度は1時間当たり  $1.2 \mu\text{m}$  であり、良好な鏡面が得られた。また、X線回折の結果  $2\theta = 27.7^\circ$  度および  $50.8^\circ$  度に鋭いピークを示し、高い結晶性を有していることが判明した。

【0027】(実施例15) 実施例12において使用した装置を用いて  $\text{Zr-Ba}$  系フッ化物ガラス薄膜の製造を行った。すなわち、バブラ容器6には  $150^\circ\text{C}$  に加熱されたビス(ペンタフルオロフェニル)バリウム- $\text{thf}$  アダクト化合物を、バブラ容器7には  $50^\circ\text{C}$  に保温された  $\text{Zr}(\text{nfa})_4$  化合物を、バブラ容器8には  $170^\circ\text{C}$  に加熱された  $\text{La}(\text{ppm})_3$  化合物を、バブラ容器9には  $170^\circ\text{C}$  に加熱された  $\text{Na}(\text{ppm})$  化合物を、バブラ容器10には  $60^\circ\text{C}$  に保温された  $\text{Al}(\text{fod})_3$  化合物を使用した。Ar流量は、それぞれ  $20 \text{ cc/分}$ 、 $50 \text{ cc/分}$ 、 $1 \text{ cc/分}$ 、 $20 \text{ cc/分}$ 、 $1 \text{ cc/分}$  とした。フッ化水素供給量は  $200 \text{ cc/分}$  とし、Arガス  $100 \text{ cc/分}$  を圧力調整用に供給した。反応容器内の圧力は、 $50 \text{ Torr}$  とした。基材として  $\text{CaF}_2$  基材3を使用し、 $250^\circ\text{C}$  に保温した。この条件で  $3 \mu\text{m/時間}$  の速度でフッ化物ガラス膜を得ることができた。膜表面は鏡面であり、またX線回折パターンは幅広い非晶質ハローを示し、良好なガラス状態であることが確認できた。

10

20

30

40

50

18

$\text{r}(\text{nfa})_4$  化合物を、バブラ容器8には  $170^\circ\text{C}$  に加熱された  $\text{La}(\text{ppm})_3$  化合物を、バブラ容器9には  $170^\circ\text{C}$  に加熱された  $\text{Na}(\text{ppm})$  化合物を、バブラ容器10には  $60^\circ\text{C}$  に保温された  $\text{Al}(\text{fod})_3$  化合物を使用した。Ar流量は、それぞれ  $20 \text{ cc/分}$ 、 $50 \text{ cc/分}$ 、 $1 \text{ cc/分}$ 、 $20 \text{ cc/分}$ 、 $1 \text{ cc/分}$  とした。フッ化水素供給量は  $200 \text{ cc/分}$  とし、Arガス  $100 \text{ cc/分}$  を圧力調整用に供給した。反応容器内の圧力は、 $50 \text{ Torr}$  とした。基材として  $\text{CaF}_2$  基材3を使用し、 $250^\circ\text{C}$  に保温した。この条件で  $3 \mu\text{m/時間}$  の速度でフッ化物ガラス膜を得ることができた。膜表面は鏡面であり、またX線回折パターンは幅広い非晶質ハローを示し、良好なガラス状態であることが確認できた。

【0028】(実施例16) 実施例7において使用した装置を用いて、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  薄膜の製造を行った。ここで、バブラ容器6には  $220^\circ\text{C}$  に加熱されたビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バリウムを使用し、バブラ容器7には  $150^\circ\text{C}$  に加熱されたビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バリウム- $\text{thf}$  アダクト化合物を使用し、バブラ容器8には  $50^\circ\text{C}$  に保温されたトリエトキシホウ素を用いた。バブラ容器9、10は使用していない。また、基材3として、サファイア(C面)を使用し、基材温度を  $600^\circ\text{C}$  とした他は、実施例7と同様にして薄膜の形成を行った。薄膜の成長速度は  $1 \mu\text{m/h}$  であり、単結晶薄膜が得られたことが、RHEED、X線回折により確認できた。成長を繰り返し行った場合の速度の再現性は、実施例7と同様にすぐれていた。また、酸素の代わりにオゾンまたは酸素とオゾンの混合ガスを用いても同様に高品質な  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  薄膜を得ることができた。

【0029】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の酸化物超伝導体薄膜などの各種のバリウム化合物薄膜の製造方法によれば、バリウム元素源として、気化性、熱安定性および薄膜形成の再現性のよい特定の有機バリウム化合物を使用しているため、成長再現性がよく、高品質なバリウム化合物薄膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1において用いたバリウム化合物薄膜の製造装置の構成の一例を示す模式図。

【図2】本発明の実施例5において用いたバリウム化合物薄膜の製造装置の構成の一例を示す模式図。

【図3】本発明の実施例7において用いたバリウム化合物薄膜の製造装置の構成の一例を示す模式図。

【図4】実施例7および比較例2の薄膜形成における加熱回数と薄膜成長速度の関係を示すグラフ。

【図5】実施例12および比較例3の薄膜形成における加熱回数と薄膜成長速度の関係を示すグラフ。

【符号の説明】

1...反応容器

る以外は、実施例7と同様にして $\text{BaTiO}_3$ 薄膜の成長を行ったところ、成長速度は1時間当り $1.2\mu\text{m}$ であったが、薄膜の表面は荒れて鏡面ではなく、また結晶性も実施例7に比較して劣っていた。また、この薄膜成長を繰り返し実施し、成長速度を測定した。この結果を図4に示すが、第2回目以降の成長速度は、原料化合物自体の劣化により、急激な低下を伴い、薄膜形成の再現性は得られなかった。

【0019】(実施例8) 実施例7において使用した装置を用いて、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 薄膜の製造を行った。ここで、バブラ容器6には $150^\circ\text{C}$ に加熱されたビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バリウム- $\text{thf}$ アダクト化合物を使用し、バブラ容器7には $50^\circ\text{C}$ に保温されたトリエトキシホウ素を用いた。バブラ容器8、9、10は使用していない。また基材3として、サファイア(C面)を使用し、基材温度は $600^\circ\text{C}$ とした。薄膜の成長速度は $1\mu\text{m/h}$ であり、単結晶薄膜が得られたことが、RHEED、X線回折により確認できた。成長を繰り返し行った場合の速度の再現性は、実施例7と同様に優れていた。また、酸素の代わりにオゾンまたは酸素とオゾンの混合ガスを用いても同様に高品質な $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 薄膜を得ることができた。

【0020】(実施例9) 実施例7において使用した装置を用いて高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の製造を行った。ここで、バブラ容器6には $100^\circ\text{C}$ に加熱されたビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)バリウム-BPyアダクト化合物を使用し、バブラ容器7には $160^\circ\text{C}$ に保温された $\text{Y}(\text{dpm})_3$ を用いた。また、バブラ容器8には $180^\circ\text{C}$ に保温された $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ を使用した。Arガス流量は、それぞれ $100\text{cc/分}$ 、 $50\text{cc/分}$ 、 $150\text{cc/分}$ とした。バブラ容器9、10は使用していない。また、基材として $\text{SrTiO}_3$ 基材を使用し、基材温度は $800^\circ\text{C}$ とした。薄膜の成長速度は $1\mu\text{m/h}$ であり、単結晶薄膜がえられることが、RHEED、X線回折により確認できた。Tcは、 $88\text{K}$ であった。成長を繰り返し行った場合の速度の再現性は、実施例1と同様に優れていた。また、酸素の代わりにオゾンまたは酸素とオゾンの混合ガスを用いても同様に高品質なYBCO系超伝導薄膜を得ることができた。

【0021】(実施例10) 実施例7において使用した装置を用いて $\text{BaF}_2$ 薄膜の製造を行った。バブラ容器6には $170^\circ\text{C}$ に加熱されたビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)バリウムを使用し、バブラ容器7、8、9、10は使用しなかった。酸素の代わりに、フッ化水素が充填されたボンベ11から $200\text{cc/分}$ のフッ化水素を供給した。基材3として、シリコン基材(111)を使用し、基材温度は $400^\circ\text{C}$ とした。薄膜の成長速度は1時間当り $1.2\mu\text{m}$ であり、良好な鏡面が得られた。また、X線回折の結果 $2\theta=27.7^\circ$ および $50.8^\circ$ に鋭いピークを示し、高い結晶性を有していることが判明

した。

【0022】(実施例11) 実施例7において使用した装置を用いてZr-Ba系フッ化物ガラス薄膜の製造を行った。すなわちバブラ容器6には $130^\circ\text{C}$ に加熱されたビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バリウム- $\text{tmptd}$ アダクト化合物を、バブラ容器7には $50^\circ\text{C}$ に保温された $\text{Zr}(\text{hfa})_4$ 化合物を、バブラ容器8には $170^\circ\text{C}$ に加熱された $\text{La}(\text{ppm})_3$ 化合物を、バブラ容器9には $170^\circ\text{C}$ に加熱された $\text{Na}(\text{ppm})_3$ 化合物を、バブラ容器10には $60^\circ\text{C}$ に保温された $\text{Al}(\text{fod})_3$ 化合物を使用した。Ar流量は、それぞれ $20\text{cc/分}$ 、 $50\text{cc/分}$ 、 $1\text{cc/分}$ 、 $20\text{cc/分}$ 、 $1\text{cc/分}$ とした。フッ化水素供給量は $200\text{cc/分}$ とし、Arガス $100\text{cc/分}$ を圧力調整用に供給した。反応容器内の圧力は $50\text{Torr}$ とした。基材として $\text{CaF}_2$ 基材を使用し、 $250^\circ\text{C}$ に保温した、この条件で $3\mu\text{m/時間}$ の速度でフッ化物ガラス膜を得ることができた。膜表面は鏡面であり、またX線回折パターンは幅広い非晶質ハローを示し、良好なガラス状態であることが確認できた。

【0023】(実施例12) 図3に示した装置を用い、バリウム化合物薄膜が $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 薄膜である場合の薄膜製造方法について説明する。図において、バリウム元素を含む原料であるジアルルバリウムが封入されているバブラ容器6内に、ガス流量コントローラ12により流量調整されたアルゴンガスをキャリヤガス20として導入することにより、ジアルルバリウムを所要量含有するアルゴンガスを形成させて反応容器1に供給する。同様にして、ホウ素を含む原料であるトリメトキシホウ素、すなわち $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ を含むバブラ容器7に、ガス流量コントローラ13を介して反応容器1に所定流量のトリメトキシホウ素を含むアルゴンガスを供給する。他方、酸素ボンベ21から流量コントローラ19を介して反応容器1に所定流量の酸素ガスを供給する。この他に、圧力調整のため流量コントローラ17および18を介して所定量のアルゴンガスを反応容器1に供給する。反応容器1内には、サファイア基材(C面)3が基材ホルダ2の上に配置されていて、高周波加熱コイル5により所定の温度に加熱され、導入されたバリウム、ホウ素および酸素からなる3成分の化学気相反応により $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 薄膜を基材上に形成する。なお、バブラ容器8、9、10は使用していない。以上説明したバリウム酸化物薄膜の製法を、さらに具体的に説明する。すなわち、 $105^\circ\text{C}$ のバブラ容器6を通過した $20\text{cc}$ (立方センチ)/分のアルゴンガスと、温度 $40^\circ\text{C}$ の $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ のバブラ容器7を通過した $50\text{cc/分}$ のアルゴンガスと、圧力調整用の $200\text{cc/分}$ のアルゴンガスを反応容器1内に導く。同時に、酸素ボンベ21から供給される $200\text{cc/分}$ の酸素ガスを反応容器1内に導き、 $600^\circ\text{C}$ の温度に加熱された基材上に薄膜成長を行った。なお、反応容器1内の圧力は $50$

13

105℃(±5℃の範囲で制御、以下同様とする)のジ  
アリルバリウムのバブラ容器6を通過した250cc(立  
方センチ)/分のアルゴンガスと、温度200℃のY(d  
pm)<sub>2</sub>のバブラ容器7を通過した150cc/分のアルゴン  
ガスと、温度120℃のCu(dpm)<sub>2</sub>のバブラ容器8を通  
過した300cc/分のアルゴンガスと、圧力調整用の1  
リットル/分のアルゴンガスを反応容器1内に導入す  
る。同時に、酸素ポンベ21を通過した1リットル/分の  
酸素ガス、および圧力調整用の1リットル/分のアルゴ  
ンガスを反応容器1内に導き、600℃の温度に加熱さ  
れた基材上に吹き付ける。成長速度は1時間当り5.4  
μmであり、得られた単結晶薄膜の表面は、良好な鏡面  
が形成され結晶性にも問題はなかった。また、この薄膜  
のTdは90Kであった。

【0013】(比較例1) ジアリルバリウムに代えてB  
a(dpm)<sub>2</sub>を用いて、バブラ容器6の温度を260℃、基  
材温度を790℃とする以外は実施例1と同様にして酸  
化物薄膜を成長させたところ、成長速度は1時間当り  
2.2μmであり、また得られた単結晶薄膜の表面には  
白濁した部分が認められ、明らかに実施例1で得られた  
薄膜に比較して成長速度や薄膜品質の点で劣っていた。

【0014】(実施例2~4) 実施例1において用いた  
ジアリルバリウムの代わりに、表1に示すNo. 2、  
3、4の原料および加熱条件を使用する他は実施例1と  
同様にしてイットリウム系超伝導体薄膜の成長を行っ  
た。いずれの場合においても、実施例1と同様に優れた  
特性の単結晶薄膜が得られた。

【0015】(実施例5) 図2は、タリウム系超伝導体  
薄膜の製造に適用した場合の装置の構成の一例を示す系  
統図である。図において、有機金属化合物として、それ  
ぞれBa(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)<sub>2</sub> [ビス(2-フルオロ  
ベンジル) バリウム; 表2のNo. 12に示す]、Ti(C  
H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (トリメチルタリウム)、Ca(dpm)<sub>2</sub> (ビスジピバ  
リルメタナトカルシウム)、Cu(dpm)<sub>2</sub>をバブラ容器6、  
7、8、9に充填した。バブラ容器の温度は、それぞれ  
175℃、80℃、180℃、120℃とした。また、  
アルゴンガスの流量は、それぞれ200、250、22  
0、300cc/分とし、かつオゾン発生器22を用い、キ  
ャリヤガス20として酸素を用いた。その他は、実施例1  
と同様にして基材温度650℃で薄膜の成長を行ったと  
ころ、1時間当り10μmの速度で成長できた。得られ  
た単結晶薄膜の表面は、良好な鏡面が形成され結晶性  
にも問題はなかった。また、この薄膜のTdは112Kで  
あった。

【0016】(実施例6) 実施例5において、以下に示  
す原料化合物を使用する他は、実施例5と同様にしてラ  
ンタン系の酸化物超伝導体薄膜の成長を行った。Ba(C  
H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2, 6-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [ビス(2, 6-ジフルオロ  
ベンジル) バリウム; 表2のNo. 15に示す]、La(C<sub>5</sub>  
H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (トリシクロペンタジエニルランタン)、Cu(dpm)<sub>2</sub>

14

2をバブラ容器6、7、8に充填した。容器温度は、そ  
れぞれ165℃、300℃、120℃とした。基材温度  
640℃で成長を行ったところ、1時間当り5μmの速  
度で成長できた。得られた単結晶薄膜の表面は、良好な  
鏡面が形成され結晶性にも問題はなかった。また、この  
薄膜のTdは41Kであった。

【0017】(実施例7) 図3は、バリウム化合物薄膜  
がBaTiO<sub>3</sub>薄膜である場合の薄膜製造に適用した場合  
の装置の構成の一例を示す系統図である。図において、  
バリウム元素を含む原料であるビス(ペンタメチルシク  
ロペンタジエニル) バリウムが封入されているバブラ容  
器6内に、ガス流量コントローラ12により流量調整され  
たアルゴンガスをキャリヤガス20として導入すること  
により、バリウム原料を所要量含有するアルゴンガスを形  
成させて反応容器1に供給する。同様にして、チタンを  
含む原料であるチタニウムテトライソプロポキシド、す  
なわちTi(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を含むバブラ容器7にガス流量コ  
ントローラ13を介して反応容器1に所定流量のチタン元  
素を含むアルゴンガスを供給する。他方、酸素ポンベ21  
から流量コントローラ19を介して反応容器1に所定流量  
の酸素ガスを供給する。この他に、圧力調整のため流量  
流量コントローラ17、および18を介して所定量のアルゴ  
ンガスを反応容器1に供給する。反応容器1内には、チ  
タン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)からなる基材3が  
基材ホルダ2の上に配置されていて、高周波加熱コイル  
5により所定の温度に加熱され、導入されたバリウム、  
チタンおよび酸素からなる3成分の化学気相反応により  
BaTiO<sub>3</sub>薄膜を基材上に形成する。なおバブラ容器  
8、9、10は使用していない。以上説明したバリウム酸  
化物薄膜の製法を、さらに具体的に説明する。すなわ  
ち、220℃のバブラ容器6を通過した20cc(立方セ  
ンチ)/分のアルゴンガスと、温度30℃のTi(OC<sub>3</sub>  
H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>のバブラ容器7を通過した50cc/分のアルゴン  
ガスと、圧力調整用の200cc/分のアルゴンガスを反  
応容器1内に導く。同時に、酸素ポンベ21から供給され  
る200cc/分の酸素ガスを反応容器1内に導き、70  
0℃の温度に加熱された基材上に薄膜成長を行った。な  
お、反応容器1内の圧力は50 Torr (mmHg) に制御  
した。得られた薄膜の成長速度は、1時間当り1.4μ  
mであった。また、この薄膜の表面は、良好な鏡面が形  
成され、オージェ元素分析により この薄膜はBaTiO  
3であることが確認できた。RHEED測定により単結  
晶薄膜が形成されていることが確認できた。また、X線  
回折から求めた半値幅は10分であった。さらに、上記  
の薄膜成長操作を繰り返し実施した。その結果を図4に  
示す。薄膜成長速度は、ほぼ一定した再現性を示す、良  
好な値であり、第2回目以降に形成される薄膜も第1回  
目と同等の特性を示した。

【0018】(比較例2) ジアリルバリウムに代えてB  
a(dpm)<sub>2</sub>を用いて、バブラ容器6の温度を260℃とす

【表 5】

表 5

No.	バリウム化合物およびバリウム化合物とのアダクツ化合物	化 学 式	加 熱 温 度 (°C)
1	ジアリルバリウム	$\text{Ba}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	105
2	ジプロペニルバリウム	$\text{Ba}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2$	98
3	ビス (1-ブテン-1イル) バリウム	$\text{Ba}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_2$	115
4	ビス (2-メチル-2プロペン-1イル) バリウム	$\text{Ba}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$	110
5	ジベンジルバリウム	$\text{Ba}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	182
6	ビス (2-フルオロベンジル) バリウム	$\text{Ba}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$	175
7	ビス(2,6-ジフルオロベンジル)バリウム	$\text{Ba}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2$	165
8	ビス(ペンタフルオロフェニル)バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	160
9	ジアリルバリウム-2,2'-ジピリジルアダクツ		95
10	ビス(2-メチルプロペニル)バリウム-tmpdアダクツ		100
11	ジイソプロペニルバリウム-tmenアダクツ		90
12	ビス(2-ブテン-1-イル)バリウム-dmapyアダクツ		110
13	ジベンジルバリウム-4,4'-ジピリジル		160
14	ビス(2,6-ジフルオロベンジル)バリウム-Pyアダクツ		150
15	ビス(ペンタフルオロフェニル)バリウム-thfアダクツ		150

【0011】なお、アダクツ化合物はアダクツ化する前のバリウム化合物に比較して気化性がよく、また水分や酸素との反応も著しく低下するなどの利点があるが、反面長期の熱安定性の点ではやや低下する傾向がある。

#### 【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、図面を用いてさらに詳細に説明する。

(実施例1) 図1は、イットリウム系超伝導体薄膜の製造に適用した場合の装置の構成の一例を示す系統図である。図において、バリウム元素を含む原料であるジアリルバリウムが封入されている有機金属化合物のバブラ容器6内に、ガス流量コントローラ12により流量調節されたアルゴンガスをキャリヤガス20として導入させることにより、ジアリルバリウムを所要量含有するアルゴンガスを形成し、同様にしてイットリウム元素を含む原料で

あるY(dpm)<sub>3</sub> (トリスジピバリルメタナトイットリウム)を含むバブラ容器7、および銅元素を含む原料であるCu(dpm)<sub>2</sub> (ビスジピバリルメタナト銅)を含むバブラ容器8に流量制御されたアルゴンガスを導入する。他方、酸素ポンプ21から所定流量の酸素ガスを供給する。この他に、圧力調整のため流量コントローラ17、18を介して所要量のアルゴンガスを供給する。反応容器1内には、チタン酸ストロンチウム(100)基材3が基材ホルダ2の上に配置されていて、高周波加熱コイル5により所定の温度に加熱され、導入されたバリウム、イットリウム、銅の有機金属化合物および酸素からなる4成分の気相化学反応によりイットリウム系酸化物超伝導体薄膜が基材上に形成される。なお、基材としては酸化マグネシウム基材も好適に使用できる。以上説明した酸化物超伝導体薄膜の製法を、より具体的に説明すると、温度

【表4】

表 4

No	バリウム化合物およびバリウム化合物とのアダクト化合物	化 学 式	加熱温度 (°C)
10	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) バリウム-d m a p y アダクト	$(Me_5C_5)_2Ba(dmapy)$	125
11	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) バリウム-t m p d アダクト	$(Me_5C_5)_2Ba(tmpd)$	130
12	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) バリウム-t m e n アダクト	$(Me_5C_5)_2Ba(tmen)$	120
13	ビス (イソプロピルシクロペンタジエニル) バリウム-2,2' ジピリジルアダクト	$(C_5H_9-iPr)_2Ba(2,2'-dipy)$	110
14	ビス (イソプロピルシクロペンタジエニル) バリウム-B P y アダクト	$(C_5H_9-iPr)_2Ba(BPy)$	100
15	ビス (イソプロピルシクロペンタジエニル) バリウム-d m a p y アダクト	$(C_5H_9-iPr)_2Ba(dmapy)$	105
16	ビス (イソプロピルシクロペンタジエニル) バリウム-t m p d アダクト	$(C_5H_9-iPr)_2Ba(tmpd)$	110
17	ビス (イソプロピルシクロペンタジエニル) バリウム-t m e n アダクト	$(C_5H_9-iPr)_2Ba(tmen)$	100

【0010】

【表5】



少なくとも1種を表わす。)で示されるバリウム化合物、もしくは該バリウム化合物と酸素含有化合物または窒素含有化合物とのアダクト化合物、もしくは上記バリウム化合物と上記アダクト化合物を用いることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法である。そして、上記の酸素含有化合物および窒素含有化合物の具体名を以下に列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

水、テトラヒドロフラン (thf)、ジオキサン、2, 2'-ジピリジル、3, 3'-ジピリジル、4, 4'-ジピリジル、ピピリジン (BPy)、1, 2-ビス (ジメチルアミノエタン)、ピリジン (Py)、4-ジメチルアミノピリジン (dma py)、N, N, N', N'-テトラメチルフェニレンジアミン (tmpd)、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (tmen)、2, 6-キシリルイソシアニド (xcy) などが挙げられる。本発明のバリウム化合物薄膜の製造方法は、具体的には、(1) バリウム化合物が、バリウムを含む酸化物薄膜であることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法であり、(2) バリウム化合物 \*20

[表3]

表 3

No.	バリウム化合物およびバリウム化合物とのアダクト化合物	化 学 式	加熱温度 (°C)
1	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエンル) バリウム	(Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ba	220
2	ビス (1,3-ジトリメチルシリルシクロペンタジエンル) バリウム	[C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ba	190
3	ビス (イソプロピルシクロペンタジエンル) バリウム	(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> -iPr) <sub>2</sub> Ba	170
4	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエンル) バリウム-thf アダクト	(Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ba(thf) <sub>2</sub>	150
5	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエンル) バリウム-xcy アダクト	(Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ba(xcy) <sub>2</sub>	190
6	ビス (イソプロピルシクロペンタジエンル) バリウム-thf アダクト	(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> -iPr) <sub>2</sub> Ba(thf) <sub>2</sub>	150
7	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエンル) バリウム-2,2'-ジピリジルアダクト	(Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ba(2,2'-dipy)	130
8	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエンル) バリウム-BPy アダクト	(Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ba(BPy)	120
9	ビス (ペンタメチルシクロペンタジエンル) バリウム-thf, xcy アダクト	(Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ba(thf)(xcy)	180

【0009】

【表4】

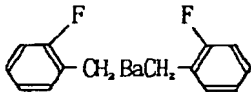
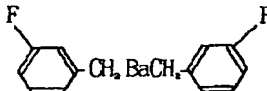
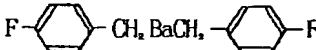
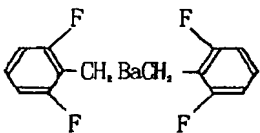
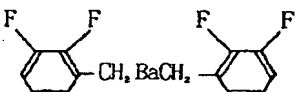
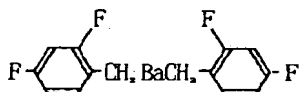
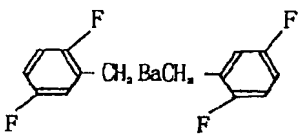
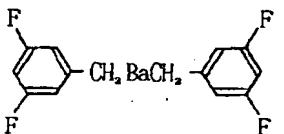
\*が高温超伝導体であることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法であり、(3) バリウム化合物が、フッ化バリウム単独であることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法であり、(4) バリウム化合物が、Zr-Ba系のフッ化物ガラスであることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法である。本発明は、いずれもバリウム元素源として、従来使用されていなかった新規な化合物を使用することを特徴としており、本発明は、このようなバリウム元素を使用すると、安定で高い気化性を有すると共に、繰り返し加熱・気化させた場合にも気化性の再現性が良好であり、従来の化合物を用いた場合よりも基材上での熱分解性がよく、高品質のバリウム化合物薄膜が得られることを見出したことによるものである。表3、表4および表5にバリウム元素源として使用できるバリウム化合物およびバリウム化合物とのアダクト化合物の具体名、および使用に際しての加熱温度を示す。

【0008】

【表3】

[表2]

表 2

No.	バリウム化合物	化学式	加熱条件 (°C)
11	ジベンジルバリウム	$(C_6H_5CH_2)_2Ba$	182
12	ビス(2-フルオロベンジル)バリウム (実施例5)		175
13	ビス(3-フルオロベンジル)バリウム		181
14	ビス(4-フルオロベンジル)バリウム		193
15	ビス(2,6-ジフルオロベンジル)バリウム (実施例6)		165
16	ビス(2,3-ジフルオロベンジル)バリウム		170
17	ビス(2,4-ジフルオロベンジル)バリウム		172
18	ビス(2,5-ジフルオロベンジル)バリウム		177
19	ビス(3,5-ジフルオロベンジル)バリウム		168

【0007】また本発明は、気相反応容器中に、薄膜構成元素を含む各種の化合物と、必要に応じて反応性ガス、またはさらに他の成分を含む化合物を気相で導入し、これらを熱分解して上記反応容器中に設置した基材上にバリウム化合物薄膜を形成する方法において、バリウム元素を含む化合物として、一般式  $BaR_2$  (式中、Rは置換シクロペンタジエニル基を表す。) で示されるバリウム化合物、もしくは該バリウム化合物と酸素含有化合物または窒素含有化合物とのアダクト化合物、も

50

しくは上記バリウム化合物と上記アダクト化合物を用いることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法である。さらに本発明は、気相反応容器中に、薄膜構成元素を含む各種の化合物と、必要に応じて反応性ガス、またはさらに他の成分を含む化合物を気相で導入し、これらを熱分解して上記反応容器中に設置した基材上に、バリウム化合物薄膜を形成する方法において、バリウム元素を含む化合物として、一般式  $BaR_2$  (式中、Rはアルケニル基、ベンジル基、フッ素置換ベンジル基のうちの

ム元素、銅元素、および酸素元素からなることを特徴とする酸化物超伝導体薄膜の製造方法に関するものである。本発明のバリウム元素を含む酸化物超伝導体薄膜の製造方法において、バリウム元素源として用いるバリウム化合物は、アルケニル基、ベンジル基、フッ素置換ベンジル基、置換シクロペンタジエニル基等がバリウムと結合した有機金属化合物の中から選択して使用することを特徴としており、従来このようなバリウム化合物を使用することは知られていなかった。本発明は、上記の熱 \*

【表1】

表 1

No.	バリウム化合物	化学式	加熱条件 (°C)
1	ジアリルバリウム (実施例1)	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{Ba}$	105
2	シプロペニルバリウム (実施例2)	$(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2\text{Ba}$	98
3	ビス(2-メチルプロペニル)バリウム (実施例3)	$[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}]_2\text{Ba}$	106
4	ジイソプロペニルバリウム (実施例4)	$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)]_2\text{Ba}$	95
5	ビス(1-ブテン-1-イル)バリウム	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2\text{Ba}$	115
6	ビス(2-ブテン-1-イル)バリウム	$(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{Ba}$	120
7	ビス(2-ブテン-2-イル)バリウム	$(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{Ba}$	122
8	ビス(3-ブテン-2-イル)バリウム	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3))_2\text{Ba}$	117
9	ビス(2-メチル-2-プロペン-1-イル) バリウム	$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{Ba}$	110
10	ビス(2-メチル-2-ブテン-1-イル) バリウム	$[\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{Ba}$	123

【0006】

【表2】

\*的に安定で、かつ高い気化性を有するバリウム化合物を使用することにより、低い基材温度においても基材上での熱分解性がよく、酸素欠陥の少ない薄膜が得られることを見出したことによるものである。表1および表2にバリウム元素源として使用できるバリウム化合物の具体名を挙げるが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0005】

【表1】

3

[ $Ti_2Ba_2Ca_2CuO_8$ ] 等が知られている。今後の応用、例えば配線やセンサへの応用を考えた場合に、単結晶と同等の特性を持つ薄膜を作製する必要がある。また、各種の薄膜材料の中で、構成元素としてバリウム(Ba)を含むものは、以下に示すようにさまざまな機能があり、従来のバルク材料の検討から現在では薄膜材料としての検討が進められている。

(1) 酸化物材料として、例えばチタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )は、高い誘電率を持つ強誘電体材料であり、コンデンサ、圧電素子、焦電素子、音響光学素子、PTC (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 素子などへの応用が可能であり、また最近では大容量集積回路のキャパシタ、光記録媒体(光屈折率効果)としての検討が進められている。また、各種の光学材料として以下のものが着目されている。

- (a)  $\beta-BaB_2O_4$ ; 非線形光学材料
- (b)  $BaNaNbO_5$ ; 非線形光学材料、電気光学材料
- (c)  $(Sr, Ba)NbO_6$ ; 電気光学材料、音響光学材料
- (d)  $BaLiNbO_5$ ; 非線形光学材料
- (e)  $(Pb, Ba, La)NbO_6$ ; 電気光学材料
- (f)  $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ ; 異常光起電力材料

(2) 高温超伝導体材料としては、液体窒素温度で超伝導特性を示す酸化物が発見され、配線や磁気センサへの応用をめざして精力的な研究が進められている。こうした材料として、①イットリウム系材料( $YBa_2CuO_{7-x}$ ); 臨界温度( $T_c$ )が90K前後のもの、②ランタン系( $(La_xBa_{1-x})_2CuO_4$ );  $T_c$ が45K前後のもの、③タリウム系( $Ti_2Ba_2Ca_2CuO_8$ );  $T_c$ が125K前後のもの、などが知られている。

(3) フッ化バリウム( $BaF_2$ )は、窓、プリズム、レンズ等の光学材料として応用可能であり、またシリコン基材上に化合物半導体薄膜を成長させる場合のバッファ層として有効であることが知られている。

(4) フッ化物ガラスは、2~5 $\mu m$ 帯の光伝送媒体として、この波長領域に吸収を持たないフッ化物ガラスが着目されている。こうした材料として、52モル%の $ZrF_4$ 、24モル%の $BaF_2$ 、20モル%の $NaF$ からなるZBNガラス(他に、4モル%の $AlF_3$ を含む)があり、必要に応じてLa等が添加(ZBLANガラス)される。

上述したBaを含む薄膜の製造法として、酸化物薄膜および高温超伝導体薄膜の場合は、主にスパッタリング法が、フッ化バリウムバッファ層の場合にはMBE(分子線エピタキシー法)が、またフッ化物ガラスの場合には熔融法で作製されていた。しかしながら、従来の方法ではそれぞれ成長速度が遅い上、薄膜の品質が悪く不純物の混入が多い等の問題があった。こうした問題を解決する方法として、化学気相成長法(CVD法)が着目され

4

ている。CVD法は①大面積、均質な薄膜が得られること、②成長速度が早いこと、③組成制御が容易であること、等の特長があり、最近多くの研究がなされている

[応用物理、第59巻(1990年)第134頁から第144頁]。しかしながら、現状では薄膜の成長温度を800℃程度にまで上げないと品質のよい薄膜が得られず、例えば薄膜の平坦性が低下したり、基材と薄膜の界面で相互拡散が起こるなどの問題があった。また、CVD法に適用するためには蒸気圧の高いCVD原料が必要であり、バリウム化合物薄膜の場合においては適当な原料がいまだ見い出されていない。すなわち、従来の $\beta$ -ジケトナト錯体である、ビス(ジピバロイルメタナト)バリウム[ $Ba(dpm)_2$ ]、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)バリウム[ $Ba(hfa)_2$ ]、ビス(トリフルオロアセチルアセトナト)バリウム[ $Ba(tfa)_2$ ]は、気化温度が200~260℃以上と高く、また加熱された化合物が容器内で熱分解して変質し、繰り返し使用する内に気化性が次第に低下するという問題があり、バリウム元素源としての安定性、薄膜形成の再現性において満足できるものではなかった。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解決するものであって、気化性、熱安定性および薄膜形成の再現性において優れた性能を持つ特定のバリウム化合物を使用し、CVD法により高品質のバリウム元素を含む酸化物超伝導体薄膜をはじめ、各種のバリウム化合物薄膜を製造する方法を提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成するために、気相反応容器中に、薄膜構成元素を含む各種の化合物と、反応性ガスとして、例えば酸素、オゾンまたはその混合ガスを導入し、これらを熱分解して上記反応容器中に設置した基材上に酸化物超伝導体薄膜を製造する方法において、バリウム化合物として、一般式  $BaR_2$

(式中、Rはアルケニル基、ベンジル基、フッ素置換ベンジル基、置換シクロペンタジエニル基のうちの少なくとも1種を表わす。)で示される有機金属化合物を使用することを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法である。本発明のバリウム化合物薄膜の製造方法は、具体的に、(1)酸化物超伝導体がバリウム、その他の金属および酸素元素からなることを特徴とする酸化物超伝導体薄膜の製造方法であり、(2)酸化物超伝導体がバリウム元素、イットリウム元素、銅元素および酸素元素からなることを特徴とする酸化物超伝導体薄膜の製造方法であり、(3)酸化物超伝導体がバリウム元素、ランタン元素、銅元素および酸素元素からなることを特徴とする酸化物超伝導体薄膜の製造方法であり、さらに(4)酸化物超伝導体がバリウム元素、タリウム元素、カルシウ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相反応容器内に所定の基材を設置し、バリウムを含む化合物、その他の薄膜構成元素を含む化合物、および反応性ガスを気相で導入して、化学気相成長法により上記基材上にバリウム元素を含む薄膜を製造する方法において、上記バリウム元素を含む化合物として、一般式



(式中、Rはアルケニル基、ベンジル基、フッ素置換ベンジル基、置換シクロペンタジエニル基のうちの少なくとも1種を表わす。)で示されるバリウム化合物を用いることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、バリウム以外の薄膜構成元素を含む化合物が、少なくともイットリウム元素および銅元素を含む化合物を用いて、イットリウム系の超伝導体薄膜を形成することを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【請求項3】 請求項1において、バリウム以外の薄膜構成元素を含む化合物が、少なくともランタン元素および銅元素を含む化合物を用いて、ランタン系の超伝導体薄膜を形成することを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【請求項4】 請求項1において、バリウム以外の薄膜構成元素を含む化合物が、少なくともタリウム元素、カルシウム元素および銅元素を含む化合物を用いて、タリウム系の超伝導体薄膜を形成することを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【請求項5】 高周波加熱コイルを備えた気相反応容器内に所定の基材を設置し、酸化物超伝導体薄膜の構成元素を含む化合物を、以下に示す(1)～(4)の組み合わせで用い、

(1) ジアリルバリウムと、トリスジビバリルメタナトイットリウムと、ビスジビバリルメタナト銅。

(2) ジプロペニルバリウムまたはビス(2-メチルプロペニル)バリウムもしくはジイソプロペニルバリウムと、トリスジビバリルメタナトイットリウムと、ビスジビバリルメタナト銅。

(3) ビス(2-フルオロベンジル)バリウムと、トリメチルタリウムと、ビスジビバリルメタナトカルシウムと、ビスジビバリルメタナト銅。

(4) ビス(2, 6-ジフルオロベンジル)バリウムと、トリシクロペンタジエニルランタンと、ビスジビバリルメタナト銅。

上記それぞれの化合物を単独のパブラ容器に封入して設定の温度に保持し、アルゴンガスをキャリアガスとして上記パブラ容器に導入することにより、それぞれの化合物を所定量含むアルゴンガスを、並列に上記反応容器に導入する手段と、所定量の酸素またはオゾンもしくはこれらの混合ガスを上記反応容器に導入する手段とによって、上記反応容器内の基材上に超伝導体薄膜構成元素を

2

含む気体を導入し、気相化学反応により上記基材上に、イットリウム系、ランタン系もしくはタリウム系の超伝導体薄膜を形成することを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【請求項6】 気相反応容器中に所定の基材を設置し、バリウムを含む化合物、その他の薄膜構成元素を含む化合物、および反応性ガス、もしくは上記の化合物と、その他の成分を含む化合物を気相で導入して、化学気相成長法により上記基材上にバリウム元素を含む薄膜を製造する方法において、上記バリウムを含む化合物として、一般式



(式中、Rは置換シクロペンタジエニル基を表わす。)で示されるバリウム化合物、もしくは該バリウム化合物と酸素含有化合物または窒素含有化合物とのアダクツ化合物、もしくは上記バリウム化合物と上記アダクツ化合物を用いることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【請求項7】 気相反応容器中に所定の基材を設置し、バリウムを含む化合物、その他の薄膜構成元素を含む化合物および反応性ガス、もしくは上記の化合物と、その他の成分を含む化合物を気相で導入して、化学気相成長法により上記基材上にバリウム元素を含む薄膜を製造する方法において、上記バリウムを含む化合物として、一般式



(式中、Rはアルケニル基、ベンジル基、フッ素置換ベンジル基のうちの少なくとも1種を表わす。)で示されるバリウム化合物、もしくは該バリウム化合物と酸素含有化合物または窒素含有化合物とのアダクツ化合物、もしくは上記バリウム化合物と上記アダクツ化合物を用いることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はバリウム元素を含む薄膜の製造方法に関し、特にバリウム元素を含む酸化物超伝導体薄膜、チタン酸バリウム等の酸化物薄膜、フッ化バリウム薄膜、フッ化物ガラス薄膜等の機能性薄膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、高い転移温度( $T_c$ )を有する酸化物超伝導体が発見され、液体窒素温度での利用を目指して精力的な研究が展開されている。これらの酸化物超伝導体には、多くの場合バリウムが必須の成分元素として含まれている。バリウム元素を含むものを材料的に分類すると、(1)ランタン(La)系超伝導体と言われ、 $T_c$ が40 K前後のもの[(La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>]、(2)イットリウム(Y)系超伝導体と言われ $T_c$ が90 K前後のもの[YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>]、(3)タリウム(Tl)系超伝導体と言われ $T_c$ が125 K前後のもの

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17142

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 3/00	Z A A	7202-4G		
1/00	S	7202-4G		
C 0 7 F 3/00	F	6742-4H		
C 3 0 B 29/22	5 0 1 E	7821-4G		
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数7(全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-221721

(22)出願日 平成3年(1991)9月2日

(31)優先権主張番号 特願平2-235699

(32)優先日 平2(1990)9月7日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 佐藤 弘次

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 菅原 駿吾

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 純之助

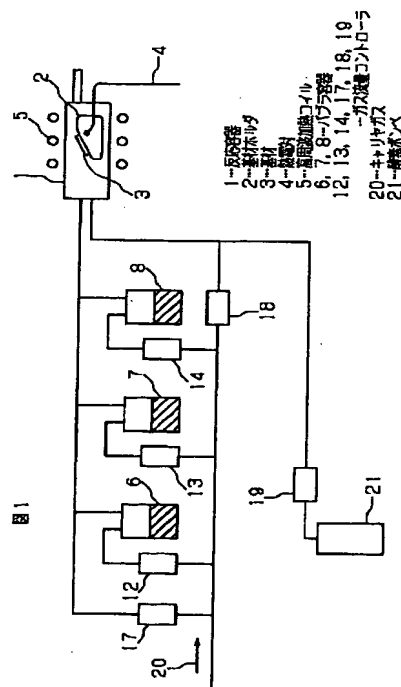
(54)【発明の名称】 バリウム化合物薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】気化性、熱安定性および薄膜形成の再現性において優れた性能を持つ特定のバリウム化合物を用い、CVD法によって高品質のバリウム元素を含む酸化物超伝導体薄膜などの各種のバリウム化合物薄膜を製造する方法を提供する。

【構成】化学気相成長法により、基材上にバリウム元素を含む薄膜の製造方法において、 $BaR_2$  (R:アルケニル基、ベンジル基、フッ素置換ベンジル基、置換シクロペンタジエニル基のうちの少なくとも1種を表わす。)で示されるバリウム化合物もしくはこれと酸素含有化合物、窒素含有化合物とのアダクト化合物を用いる。

【効果】薄膜の成長再現性がよく、高品質の酸化物超伝導体薄膜などのバリウム化合物薄膜が得られる。



BEST AVAILABLE COPY